

**A Química de Leguminosas Brasileiras.**  
**XVIII\*) — Oxiaianinas A: Flavonas Hexa-Oxigenadas da *Apuleia leiocarpa*\*\*)**

R. BRAZ FILHO\*\*\*) E O. R. GOTTLIEB

*Laboratório de Produtos Naturais, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo,  
 Universidade de São Paulo, São Paulo, SP*

(Recebido em 23 de novembro de 1967)

Em trabalho anterior [2] foi descrito o isolamento de quatro substâncias do cerne da *Apuleia leiocarpa* (Vog.) Glaziovii (família Leguminosae-Caesalpinoideae). Duas destas substâncias tiveram suas estruturas reveladas como 2',5'-dihidroxi-3,4',5,6,7-pentametoxiflavona (Ia, apuleína), e 2',5,5'-trihidroxi-3,4',6,7-tetrametoxiflavona (Ib, 5-O-desmetilapuleína). Com a experiência ganha neste trabalho, foi relativamente fácil o estabelecimento da estrutura dos restantes constituintes isolados da planta, pois sua estreita relação com as apuleínas, ou seja sua natureza flavônica, ficou evidente mediante simples comparação de espectros entre os quais o de ressonância magnética nuclear (TABELA I).

TABELA I

*Comparação dos Espectros de Ressonância Magnética Protônica das Apuleínas e da Oxiaianina A\*)*

Substância	OH	H-3'	H-6'	H-6	H-8	OMe
Apuleína (Ia)	2.00, 4.55	3.40	2.77	—	3.26	6.00, 6.05, 6.09, 6.12, 6.15
5-O-Desmetil apuleína (Ib)	-2.28, 2.13, 4.67	3.37	2.74	—	3.47	6.04(2), 6.07, 6.12
Oxiaianina A (Ic)	-2.35, 2.14, 4.72	3.41	2.73	3.63	3.53	6.10, 6.17(2)

\*) Os espectros foram varridos em aparelho HR-100 da *Varian Associates, Palo Alto, California, U.S.A.*, existente na *Universidade de Sheffield* e na *Universidade de Salford, Inglaterra*, por cortesia, respectivamente, do PROF. W. D. OLLIS e do DR. F. SCHEINMANN. Referem-se a soluções em  $CDCl_3$  e são registrados em unidades  $\tau$ . Entre parênteses figura o número de grupos correspondentes à banda, no caso em que este número é maior do que um.

Um destes constituintes apresenta-se sob forma de agulhas alaranjadas (cristalização em benzeno/acetato de etila), p.f. 225-227°, p.m. 360\*\*\*\*). Hidrólise em meio alcalino de seu

\*) Trabalho XVII da série: ver ref. [1]

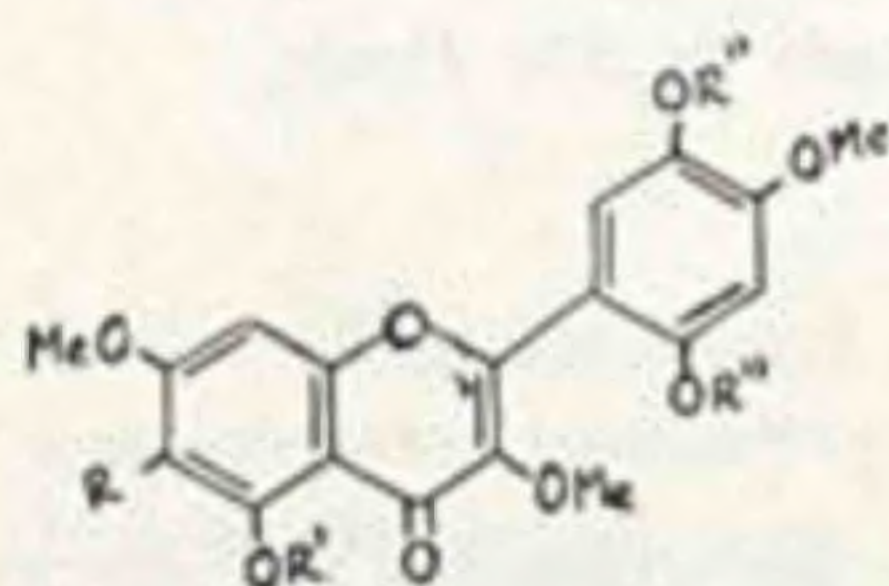
\*\*) Extraído da tese para o grau de D.Sc. em química orgânica apresentada por R. BRAZ FILHO à *Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*.

\*\*\*) *Instituto de Química e Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza*; bolsista da *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo*.

\*\*\*\*) Os pesos moleculares foram determinados por análise dos espectros de massa, gentilmente contribuídos pelo DR. C. P. FALSHAW por cortesia do PROF. W. D. OLLIS, *The University, Sheffield, Inglaterra*.



tri-O-metil derivado, p.f. 189–191°, p.m. 402, levou ao ácido 2,4,5-trimetoxibenzóico, o que revela o padrão de oxigenação do anel B. De acordo com este resultado, no espectro de r.m.n. deveriam aparecer duas bandas simples correspondentes aos protons em 3' e 6'. Estas, de fato, comparecem (TABELA I) ao lado de duas outras bandas cujo deslocamento químico e constante de acoplamento (2 c/s) os relaciona com protons em 6 e 8 [3]. Finalmente o espectro de r.m.n. ainda indica a existência de três metoxilas e de três protons hidroxílicos, um dos quais formando ponte de hexanel ( $-2,35 \tau$ ) e não em pentanel (o que daria lugar a um sinal em torno de  $0,5 \tau$  [4]\*). A hidroxila correspondente se situa portanto na posição 5 e não em 3. As duas hidroxilas restantes mantêm entre si relação *orto* ou *para*, porque a substância é des-



- Ia R=OMe, R'=Me, R''=H  
 b R=OMe, R'=R''=H  
 c R=R'=R''=H  
 d R=R''=H, R'=Me  
 e R=H, R'=R''=Me

truída facilmente em meio alcalino, fato evidenciado por espectrometria no ultravioleta. Um sistema *orto*-quinólico, no entanto, deve ser excluído das possibilidades, pois o aspecto u.v. da substância fica inalterado após adição de acetato de sódio e ácido bórico. Apenas as posições 2' e 5' ficam assim disponíveis para as duas hidroxilas.

A estrutura da 2',5,5'-trihidroxi-3,4',7-trimetoxiflavona (Ic) que assim se deduz foi descrita para a oxiaianina A, constituinte de *Distemonanthus benthamianus*, p. f. 229–230° [6]. Comparações diretas, inclusive por espectrometria no u.v., tanto com uma amostra de oxiaianina A sintética [7], como com uma amostra de oxiaianina A natural [6]\*\*) demonstraram a identidade dos três preparados. Com este resultado conseguiu-se não só confirmar a estrutura do isolado da *Apuleia leiocarpa*, mas também desfazer dúvidas recentemente veiculadas [7] sobre a estrutura da oxiaianina A ex-*Distemonanthus benthamianus*.

O quarto constituinte da *Apuleia leiocarpa* apresenta-se sob forma de placas retangulares brancas (cristalização em acetona) p.f. 260–262°, p.m. 374. Análise espectral inclusive de massa, revelou seu estreito parentesco com a oxiaianina A (Ic). De fato, foi possível não só transformar ambos no mesmo O-metil derivado (Ie), p.f. 189–191° (tri-O-metiloxiaianina A p.f. 195–196° [6]), mas ainda converter o novo constituinte na própria oxiaianina A (Ic) por desmetilação parcial. O reagente utilizado nesta reação (HCl aquoso a 20%) é seletivo em sistemas flavônicos para 5-metoxi grupos, razão porque se atribui à nova substância a estrutura da 2',5'-dihidroxi-3,4',5,7-tetrametoxiflavona (Id, 5-O-metiloxiaianina A).

## RESUMO

O Cerne da *Apuleia leiocarpa* (Vog.) Glaziovii, família Leguminosae-Caesalpinoideae, contém, além das apuleínas já descritas, ainda oxiaianina A (2',5,5'-trihidroxi-3,4',7-trimetoxiflavona), anteriormente localizada em *Distemonanthus benthamianus*, e 5-O-metiloxiaianina A (2',5'-dihidroxi-3,4',5,7-tetrametoxiflavona).

\*) A absorção carbonílica no infra-vermelho ( $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) confirma esta dedução, pois a literatura [5] consigna um valor médio de  $1655 \text{ cm}^{-1}$  tanto para 5-hidroxi- como para 3,5-dihidroxiflavonas, em oposição a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  que caracteriza 3-hidroxiflavonas.

\*\*) Agradecimentos são devidos ao PROF. T. R. SESHADRI, *University of Delhi, India*, que comparou o isolado de *Apuleia leiocarpa* com a sua oxiaianina A sintética e ao DR. T. J. KING, *The University, Nottingham, Inglaterra*, que nos enviou amostra da oxiaianina A ex-*Distemonanthus benthamianus*.



## SUMMARY

The heartwood of *Apuleia leiocarpa* (Vog.) Glaziovii, family leguminosae-Caesalpinoideae, contains, besides the previously described apuleins, also oxyayanin A (2',5,5'-trihydroxy-3,4',7-trimethoxyflavone), a known constituent of *Distemonanthus benthamianus*, and 5-O-methyloxyayanin A (2',5'-dihydroxy-3,4',5,7-tetramethoxyflavone).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BRAGA DE OLIVEIRA, A. DA, GOTTLIEB, O. R., E OLLIS, W. D., (1967), *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **39**, 000.
- [2] BRAZ FILHO, R., EYTON, W. B., GOTTLIEB, O. R. E TAVEIRA MAGALHÃES, M., (1967), *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **39**, 000.
- [3] GROUILLER, A. E PACHECO, H., (1967), *Bull. Soc. Chim.*, 1938; MASSICOT, J. E MARTHE, J. P., (1962), *ibid.*, 1962; MASSICOT, J., MARTHE, J. P. E HEITZ, S., (1963), *ibid.*, 2712.
- [4] BATTERHAM, T. J. E HIGHET, R. J., (1964), *Aust. J. Chem.*, **17**, 428.
- [5] BRIGGS, C. H. E COLEBROOK, L. D., (1962), *Spectrochimica Acta*, **18**, 939; SHAW, B. L. E SIMPSON, T. H., (1955), *J. Chem. Soc.*, 655.
- [6] KING, F. E., KING, T. J. E STOKES, P. J., (1954), *J. Chem. Soc.*, 4587.
- [7] JAIN, A. C., MATHUR, S. K. E SESHADRI, T. R., (1966), *Indian J. Chem.*, **4**, 365.